

## РАДІОНУКЛІДНИЙ СКЛАД ФРАКЦІЙ ВІДВАЛЬНИХ ТА ГРАНУЛЬОВАНИХ ДОМЕННИХ ШЛАКІВ ПІДПРИЄМСТВ УКРАЇНИ

### Еліна Хоботова

доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та хімічної технології

Харківський національний автомобільно-дорожній університет (ХНАДУ), вул. Ярослава Мудрого, 25, Харків, Україна, 61000, [elinahobotova@gmail.com](mailto:elinahobotova@gmail.com)

ORCID: 0000-0001-6377-5186

### Віта Даценко

кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та хімічної технології Харківський національний автомобільно-дорожній університет (ХНАДУ), вул. Ярослава Мудрого, 25, Харків, Україна, 61000, [dacenvovita14@gmail.com](mailto:dacenvovita14@gmail.com)

ORCID: 0000-0001-8331-8863

У роботі досліджено відвальні доменні шлаки металургійних комбінатів «Запоріжсталь», Маріупольського, Дніпровського, Алчевського, «АрселорМіттал Кривий Ріг». Усі досліджені шлаки належать до першого класу радіаційної небезпеки ( $C_{\text{ef}} \leq 370$  Бк/кг) та можуть використовуватись у будівництві без обмежень. Шлаки відповідають міжнародним радіологічним показникам:  $Ra_{\text{eq}} \leq 370$  Бк/кг, індекси радіаційної небезпеки  $I_{\gamma}$ ,  $I_{\text{ex}}$ ,  $I_{\text{in}}$  і  $I_{\alpha} \leq 1$ , що свідчить про відсутність небезпеки підвищеного гамма-випромінювання та еманції радону та дочірніх продуктів його розпаду у повітря приміщення. Для середньої проби та фракцій шлаку <2,5 мм «АрселорМіттал» завищено значення індексу використання активності, що визначає безпеку практичного використання відходів; потужність поглиненої дози на відкритому повітрі та річна ефективна еквівалентна доза вищі середньосвітових значень. Визначено пряму кореляцію між кислотністю фракцій шлаків та збільшенням радіологічних показників.

**Ключові слова:** радіонуклід, доменний шлак, індекс радіаційної небезпеки, доза радіації, кислотність, сорбція.

**Актуальність роботи.** Проблема отримання екологічно безпечних матеріалів актуальна у разі використання відходів, що концентрують у собі природні радіонукліди (ПРН). Концентрації ПРН у шлаку виробництва чавуну та стали порівняні з рівнями радіоактивності флюсів: вапняку та доломіту [1]. У роботі [2] визначено рівні активності  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  і  $^{40}\text{K}$  у зразках доменного шлаку, Бк/кг: 152,4; 54,9 і 183,1 та можливі радіологічні впливи ПРН на працівників та населення внаслідок використання шлаку як заповнювача у дорожньому будівництві. Проведено оцінку радіаційної небезпеки у разі використання доменного шлакового цементу у будівництві житла [3]. Досліджено [4] вилуговування ПРН із лужно-активованих матеріалів на основі подрібненого гранульованого доменного шлаку та фосфогіпсу.

Мета роботи – визначення радіонуклідного складу фракцій відвальних та гранульованих доменних шлаків підприємств України, їх відповідність нормам радіаційної безпеки України та міжнародним радіологічним показникам та виявлення факторів, що визначають рівень природної радіоактивності шлаків.

**Матеріал і результати досліджень.** Досліджено відвальні доменні шлаки металургійних комбінатів

(МК): «Запоріжсталь», Маріупольського (ММК), Дніпровського (ДМК), Алчевського (АМК), а також відвальний та гранульований доменний шлак «АрселорМіттал Кривий Ріг». Просіювання на гранулометричні фракції здійснювали за допомогою набору сит. Отримано фракції, мм: >20, 10–20, 5–10, 2,5–5, 1,25–2,5, 0,63–1,25, <0,63.

Питому активність природних радіонуклідів ( $C_i$ ) шлаків визначали на сцинтиляційному гамма-спектрометрі СЕГ-001. За результатами гамма-спектрометричного дослідження розраховано питомі ефективні активності шлакових фракцій  $C_{\text{ef}}$  як сума питомих активностей радію-226 ( $C_{\text{Ra}}$ ), торію-232 ( $C_{\text{Th}}$ ) і калію-40 ( $C_{\text{K}}$ ) за формулою [5]:

$$C_{\text{ef}} = C_{\text{Ra}} + 1,31C_{\text{Th}} + 0,085C_{\text{K}}, \text{ Бк/кг}, \quad (1)$$

де: 1,34 і 0,09 відповідно масові коефіцієнти для торію-232 і калію-40 стосовно радію-226. Результати гамма-спектрометричного дослідження наведено у таблиці 1.

Мінеральний склад кристалічного компонента шлаку визначали за допомогою рентгенофазового аналізу, проведеного на порошковому дифрактометрі Siemens D500.

Елементний склад доменних шлаків визначали методом електронно-зондового мікро-

аналізу на растровому електронному мікроскопі JSM-6390 LV із системою мікрорентгенівського аналізу INCA.

Заряд частинок та величину електрокінетичного потенціалу визначали під час проведення макроелектрофорезу суспензій.

Таблиця 1

**Результати гамма-спектрометричного аналізу та показники радіаційної небезпеки доменних шлаків**

Фракції, мм	$C_{ef}$ , Бк/кг	$C_i$ , Бк/кг			Індекси радіаційної небезпеки						Дози		$ELCR 10^{-3}$
					$\leq 370$	$\leq 1$					$D_R$ , нГр/рік	$AEDE$ , мЗв/рік	
		$^{40}K$	$^{226}Ra$	$^{232}Th$	$Ra_{eq}$ , Бк/кг	$I_\gamma$	$I_a$	$I_{ex}$	$I_{in}$	$AUI$			
<b>Відвальний доменний шлак «Запоріжсталь»</b>													
Сер. проба	$76,1 \pm 13$	134	40,6	18,4	77,2	0,27	0,20	0,21	0,32	0,60	35,46	0,043	0,15
>20	$74,3 \pm 14$	108	39,9	19,2	75,7	0,27	0,20	0,20	0,31	0,61	34,53	0,042	0,15
10–20	$77,6 \pm 14$	126	42,6	18,5	78,8	0,28	0,21	0,21	0,33	0,63	36,11	0,044	0,15
5–10	$78,8 \pm 14$	128	42,0	19,8	80,2	0,28	0,21	0,22	0,33	0,64	36,70	0,044	0,15
2,5–5	$89,3 \pm 11$	155	48,5	21,1	90,6	0,32	0,24	0,24	0,38	0,72	41,61	0,050	0,18
1,25–2,5	$81,9 \pm 11$	151	43,2	19,7	83,0	0,29	0,22	0,22	0,34	0,65	38,15	0,046	0,16
0,63–1,25	$77,1 \pm 11$	140	39,8	19,4	78,5	0,28	0,20	0,21	0,32	0,61	35,94	0,043	0,15
<0,63	$75,2 \pm 11$	119	39,3	19,7	76,6	0,27	0,19	0,21	0,31	0,61	35,02	0,042	0,15
<b>Відвальний доменний шлак ММК</b>													
Сер. проба	$99,6 \pm 13$	142	58,4	22,3	101,2	0,35	0,29	0,27	0,43	0,82	46,37	0,056	0,20
>10	$107 \pm 15$	151	63,9	23,4	109,0	0,38	0,32	0,29	0,47	0,89	49,95	0,060	0,21
5–10	$112 \pm 17$	161	64,5	25,9	113,9	0,40	0,32	0,31	0,48	0,92	52,16	0,063	0,22
2,5–5	$109 \pm 16$	158	62,1	25,6	110,9	0,39	0,31	0,30	0,47	0,89	50,74	0,061	0,21
1,25–2,5	$105 \pm 14$	161	59,8	24,2	106,8	0,37	0,30	0,29	0,45	0,86	48,96	0,059	0,21
0,63–1,25	$111 \pm 15$	138	65,4	25,5	112,5	0,39	0,33	0,30	0,48	0,92	51,37	0,062	0,22
<0,63	$103 \pm 14$	165	56,9	24,7	104,9	0,37	0,28	0,28	0,44	0,84	48,09	0,058	0,20
<b>Відвальний доменний шлак ДМК</b>													
Сер. проба	$100 \pm 11$	83,9	57,5	27,2	102,9	0,36	0,29	0,28	0,43	0,87	46,49	0,056	0,20
>10	$101 \pm 13$	81,0	59,2	27,0	104,1	0,36	0,30	0,28	0,44	0,88	47,04	0,057	0,20
5–10	$101 \pm 12$	75,7	58,8	26,9	103,1	0,36	0,29	0,28	0,44	0,87	46,57	0,056	0,20
2,5–5	$102 \pm 14$	88,7	57,7	28,0	104,6	0,36	0,29	0,28	0,44	0,88	47,27	0,057	0,20
1,25–2,5	$109 \pm 14$	78,8	64,4	28,6	111,4	0,38	0,32	0,30	0,47	0,95	50,31	0,061	0,21
0,63–1,25	$103 \pm 14$	102	58,7	27,1	105,3	0,37	0,29	0,28	0,44	0,88	47,74	0,058	0,20
<0,63	$92 \pm 12$	71,2	53,5	24,8	94,5	0,33	0,27	0,26	0,40	0,80	42,67	0,052	0,18
<b>Відвальний доменний шлак АМК</b>													
>10	$85,7 \pm 14$	71,1	55,5	18,5	87,4	0,30	0,28	0,24	0,39	0,74	39,78	0,048	0,19
5–10	$83,2 \pm 14$	58,7	51,2	20,6	85,2	0,29	0,26	0,23	0,37	0,73	38,54	0,047	0,16
2,5–5	$80,2 \pm 14$	83,5	47,2	19,8	81,9	0,28	0,24	0,22	0,35	0,68	37,25	0,045	0,16
1,25–2,5	$83,3 \pm 14$	66,5	50,2	20,9	85,2	0,29	0,25	0,23	0,37	0,72	38,59	0,047	0,16
0,63–1,25	$88,8 \pm 15$	61,6	53,7	22,8	91,1	0,31	0,27	0,25	0,39	0,78	41,15	0,050	0,18
<0,63	$83,3 \pm 12$	75,3	49,4	21,0	85,2	0,29	0,25	0,23	0,36	0,72	38,65	0,047	0,16

Фракції, мм	$C_{\text{сф}}$ , Бк/кг	$C_{\text{is}}$ , Бк/кг			Індекси радіаційної небезпеки						Дози		$ELCR \cdot 10^{-3}$
					$\leq 370$	$\leq 1$					$D_R$ , нГр/рік	$AEDE$ , мЗв/рік	
		$^{40}\text{K}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$	$Ra_{\text{eq}}$ , Бк/кг	$I_\gamma$	$I_\alpha$	$I_{\text{ex}}$	$I_{\text{in}}$	$AUI$			
<b>Відвальний доменний шлак «АрселорМіттал»</b>													
Сер. проба	$16,5 \pm 4$	–	12,8	2,8	16,8	0,06	0,06	0,05	0,08	0,15	7,60	0,01	0,04
<b>Гранульований доменний шлак «АрселорМіттал»</b>													
Сер. проба	$127 \pm 15$	116	85,1	24,5	129,1	0,45	0,43	0,35	0,58	1,09	58,95	0,071	0,25
>10	$117 \pm 17$	209	67,1	24,3	117,9	0,41	0,34	0,32	0,50	0,93	54,39	0,066	0,23
5–10	$119 \pm 18$	244	65,4	25,1	120,1	0,42	0,33	0,32	0,50	0,93	55,55	0,067	0,23
2,5–5	$131 \pm 18$	269	74,6	25,7	132,1	0,47	0,37	0,36	0,56	1,02	61,21	0,074	0,26
1,25–2,5	$153 \pm 19$	369	87,7	25,5	152,6	0,54	0,44	0,41	0,65	1,15	71,31	0,086	0,30
0,63–1,25	$157 \pm 19$	368	88,6	28,3	157,4	0,49	0,44	0,43	0,66	1,19	73,37	0,089	0,31
<0,63	$161 \pm 19$	391	90,6	28,3	161,2	0,57	0,45	0,44	0,68	1,21	75,26	0,091	0,32

Електрокінетичний потенціал розраховували за формулою, яка враховує переміщення межі суспензії до позитивного електрода ( $h = 2,633 \cdot 10^{-3}$  м) та час переміщення межі суспензії (659,5 с). Значення  $\xi$ -потенціалу 11,7 мВ відповідає середньому  $\xi$ -потенціалу для мінеральних суспензій з частинками умовно-сферичної форми.

**Питомі активності ПРН.** За вкладом у величину сумарної активності шлаків ПРН можна розташувати в ряд:  $^{40}\text{K} > ^{226}\text{Ra} > ^{232}\text{Th}$ . Концентрації активності ЕРН вищі за середні показники для земної кори, Бк/кг:  $^{226}\text{Ra} - 40$ ,  $^{232}\text{Th} - 40$  і  $^{40}\text{K} - 400$ , але нижче за середні активності доменних шлаків країн Європейського Союзу, Бк/кг:  $^{226}\text{Ra} - 270$ ,  $^{232}\text{Th} - 70$  і  $^{40}\text{K} - 240$  [2].  $C_{\text{сф}}$  середніх проб відвальних доменних шлаків коливається між 16,5 Бк/кг («АрселорМіттал») і 100 Бк/кг (ДМК). Найбільш радіаційно чистою є фракція >20 мм відвального шлаку «Запоріжсталь» ( $C_{\text{сф}} = 74,3$  Бк/кг), найбільш радіоактивними є фракції гранульованого шлаку «АрселорМіттал» та фракції відвальних шлаків: 2,5–5 мм ММК, 1,2–2,5 мм ДМК ( $C_{\text{сф}} = 109$  Бк/кг). За величиною  $C_{\text{сф}}$  шлаки та його окремі фракції ставляться до першого класу радіаційної небезпеки, де  $C_{\text{сф}}$  не перевищує 370 Бк/кг. Подібні матеріали можуть використовуватись у будівництві без обмеження.

**Відповідність доменних шлаків міжнародним радіологічним показникам.** Кількісні критерії оцінки радіологічного навантаження населення від впливу природних джерел радіоактивності

навколишнього середовища представлені в літературі [6; 7–9].

**Індекси радіаційної небезпеки.** Еквівалентна активність радію  $Ra_{\text{eq}}$  оцінює радіаційну небезпеку у разі неоднорідного розподілу ПРН у навколишньому середовищі.  $Ra_{\text{eq}}$  визначають як суму активностей  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  і  $^{40}\text{K}$  [7]:

$$Ra_{\text{eq}} = C_{\text{Ra}} + 1.43 C_{\text{Th}} + 0.077 C_{\text{K}} < 370 \text{ Бк/кг.} \quad (2)$$

**Гамма-індекс  $I_\gamma$**  розраховують за допомогою рівняння [6]:

$$I_\gamma = C_{\text{Ra}}/300 + C_{\text{Th}}/200 + C_{\text{K}}/3000. \quad (3)$$

Для будівельних матеріалів  $I_\gamma \leq 1$ , що відповідає річній ефективній дозі, меншій або рівній 1 мЗв.

**Альфа-індекс  $I_\alpha$**  оцінює еманіцію радону з матеріалів [7]:

$$I_\alpha = C_{\text{Ra}}/200 \leq 1. \quad (4)$$

**Індекс зовнішньої небезпеки  $I_{\text{ex}}$**  визначає небезпеку за рахунок зовнішнього опромінення від  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  і  $^{40}\text{K}$  у досліджених зразках [6; 7]:

$$I_{\text{ex}} = C_{\text{Ra}}/370 + C_{\text{Th}}/259 + C_{\text{K}}/4810. \quad (5)$$

**Індекс внутрішньої небезпеки  $I_{\text{in}}$**  оцінює ризик для органів дихання від внутрішнього впливу радону та його короткоживучих дочірніх продуктів [7]:

$$I_{\text{in}} = C_{\text{Ra}}/185 + C_{\text{Th}}/259 + C_{\text{K}}/4810. \quad (6)$$

**Індекс використання активності  $AUI$**  визначає потужність дози випромінювання у повітрі за наявності  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  і  $^{40}\text{K}$  у відходах [9]:

$$AUI = C_{Ra}f_U/50 + C_{Th}f_{Th}/50 + C_{K}f_K/500, \quad (7)$$

де:  $f_U$ ,  $f_{Th}$  і  $f_K$  – дробові вклади  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  і  $^{40}\text{K}$  у сумарну потужність дози гамма-випромінювання у повітрі відповідно 0,462, 0,604 і 0,041. Середні питомі активності  $^{40}\text{K}$ ,  $^{232}\text{Th}$  і  $^{226}\text{Ra}$  в ґрунтах відповідно становлять 500, 50 і 50 Бк/кг [7].

Згідно з рекомендаціями НКДАР [7], значення  $I_\gamma$ ,  $I_\alpha$ ,  $I_{ex}$ ,  $I_{in}$  і  $AUI$  не повинні перевищувати одиниці, у цьому випадку матеріали можуть використовуватись без радіологічної небезпеки. Результати розрахунків індексів радіаційної небезпеки наведено у таблиці 1. Величина  $Ra_{eq}$  для всіх зразків не перевищує 370 Бк/кг, що відповідає нормі дози зовнішнього опромінення 1,5 мЗв/рік [7]. Індeksi  $I_\gamma$ ,  $I_\alpha$ ,  $I_{ex}$ ,  $I_{in}$  нижчі за одиницю. Перевищення виявлено для  $AUI$  для середньої проби гранульованого доменного шлаку «АрселорМіттал» та його фракцій <5 мм.

*Дози радіації.* Потужність поглиненої дози на свіжому повітрі  $D_R$  за рахунок гамма-випромінювання ПРН довкілля розраховують за формулою [7]:

$$D_R = 0,462 C_{Ra} + 0,604 C_{Th} + 0,0417 C_K, \text{ нГр/год.} \quad (8)$$

Коефіцієнти перерахунку 0,462, 0,604 і 0,0417 Бк/кг для  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  і  $^{40}\text{K}$  використовуються для оцінки  $D_R$  на висоті 1 м над рівнем землі внаслідок гамма-випромінювання ПРН ґрунту.

*Річна ефективна еквівалентна доза AEDE* визначає ризик для людини потужності поглиненої дози. Коефіцієнт перетворення  $D_R$  на ефективну дозу дорівнює 0,7 Зв/Гр; коефіцієнт перебування на свіжому повітрі – 0,2 [9]. Величина  $AEDE$  у разі перебування на відкритому повітрі дорівнює:

$$AEDE = 1,21 \cdot 10^{-3} \cdot D_R, \text{ мЗв/рік.} \quad (9)$$

Середньосвітові значення  $D_R=58$  нГр/год і  $AEDE=0,07$  мЗв [7] перевищені для середньої проби гранульованого доменного шлаку «АрселорМіттал» та його фракцій <5 мм. При цьому розраховані величини  $AEDE$  менші від річної ефективної дози, що рекомендується МАГАТЕ для населення: 1 мЗв/рік [10].

*Чинники, що визначають варіювання концентрації активності фракцій шлаків.* Основними механізмами утримування ПРН у мінералах є ізоморфне заміщення, сорбція та присутність ПРН сполук у вигляді механічних домішок. Натепер неможливо з достовірною точністю оцінити внесок кожного процесу у формування рівня радіоактивності мінералу. Можливе одночасне здійснення кількох механізмів. У роботі [11] визначено, що найімовірнішим механізмом накопичення ПРН є гетеровалентне ізоморфне заміщення у структурах кристалічних мінера-

лів і аморфних доменних шлаків. У роботі [12] висловлено припущення, що мінерали тим більш радіоактивні, чим вища їхня кислотність. Для перевірки подібної кореляції для мінералів доменних шлаків розраховано величини показників, пов'язаних із кислотністю: модуль основності  $M_o = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ , гідравлічний модуль  $M_{гидр} = \text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  та коефіцієнт якості  $K_y = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{MnO})$ , величина яких зменшується зі зростанням кислотності мінералів. Проаналізовано оксидні склади фракцій тих шлаків, для яких коливання концентрацій активності більше 10 Бк/кг залежно від дисперсності: відвальний шлак «Запоріжсталь» та гранульований шлак «АрселорМіттал» (таблиця 1). У таблицях 2 і 3 наведено оксидні склади фракцій шлаків, розраховані за результатами рентгенофазового аналізу (кристалічна частина шлаку) та мікрорентгенівського аналізу (сумарно кристалічна та аморфна частини шлаку), а також показники  $M_o$ ,  $M_{гидр}$  і  $K_y$ . Вказано вміст оксидів, які визначають кислотність шлаків і за якими розраховуються модулі та коефіцієнти. У разі повільного охолодження кристалічна частина шлаків збагачується тугоплавким компонентом, яким у силікатах є  $\text{SiO}_2$ . Тому для всіх фракцій  $M_o$ ,  $M_{гидр}$  і  $K_y$  вище для шлаку загалом, ніж показники його кристалічної частини, що визначено порівнянням результатів рентгенофазового та мікрорентгенівського аналізів.

У таблицях 2 та 3 жирним шрифтом виділено показники, які корелюють з критеріями радіоактивності таблиці 1. Спостерігається пряма кореляція радіоактивності з концентраціями оксидів Si і Al та зворотна кореляція з концентраціями Ca і Mg,  $M_o$ ,  $M_{гидр}$  і  $K_y$ . Максимальної радіоактивності фракції 2,5–5,0 мм шлаку «Запоріжсталь» відповідають мінімальні концентрації CaO в кристалічній та аморфній частині шлаку, максимальна концентрація  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в шлаку загалом, мінімальні значення  $M_o$ ,  $M_{гидр}$  і  $K_y$  для кристалічної та аморфної частин шлаку (таблиця 2). Підвищену основність має фракція <0,63 мм шлаку ДМК, вона менш радіоактивна. Для гранульованого доменного шлаку «АрселорМіттал» простежується явна кореляція радіоактивних характеристик та кислотності фракцій (таблиця 3). Таким чином, для шлаків характерна різноспрямована зміна гідравлічних властивостей та сорбційної активності стосовно ПРН.

Під час грануляції шлак набуває склоподібної структури і є більш активним. У дисперсних фракціях (<2,5 мм) гранульованого шлаку

Таблиця 2

Оксидний склад фракцій відвального доменного шлаку «Запоріжсталь»

Оксид елемента	Масова частка оксидів (%) у фракціях шлаку (мм) за результатами аналізу					
	рентгенівського			мікрорентгенівського		
	<0,63	2,5–5,0	>20	<0,63	2,5–5,0	>20
SiO <sub>2</sub>	39,8	39,5	34,8	22,17	<b>22,98</b>	18,49
CaO	47,0	<b>43,3</b>	49,4	43,39	<b>36,15</b>	40,18
MgO	1,0	0,7	0,5	1,4	1,62	1,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,9	12,6	15,3	3,11	<b>3,53</b>	2,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	1,31	0,94	0,26
Показники	Значення показників для фракцій шлаку					
M <sub>о</sub>	0,93	<b>0,84</b>	1,0	1,68	<b>1,38</b>	1,99
M <sub>гидр</sub>	0,91	<b>0,83</b>	0,99	1,63	<b>1,32</b>	1,93
K <sub>я</sub>	1,5	<b>1,43</b>	1,87	2,16	<b>1,8</b>	2,35

Таблиця 3

Оксидний склад фракцій гранульованого доменного шлаку «АрселорМіттал»

Оксид	Масова частка (%) оксидів у фракціях шлаку (мм) за результатами аналізу			
	рентгенофазового	мікрорентгенівського		
	>10 мм	<0,63	1,25–2,5	>10 мм
SiO <sub>2</sub>	18,56	25,78	33,36	26,02
CaO	38,86	<b>20,54</b>	<b>21,74</b>	61,33
MgO	1,53	<b>3,38</b>	<b>5,0</b>	5,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,24	3,88	4,33	4,51
Показники	Значення показників для фракцій шлаку			
M <sub>о</sub>	1,4	<b>0,81</b>	<b>0,71</b>	2,19
M <sub>гидр</sub>	1,35	<b>0,69</b>	<b>0,58</b>	2,01
K <sub>я</sub>	2,73	<b>0,84</b>	<b>0,77</b>	2,74

«АрселорМіттал» одночасно виявляються два фактори: присутність аморфних фаз та висока радіоактивність. З цього можна припустити, що поряд з ізоморфним заміщенням радіонуклідами іонів у мінералах можливий сорбційний механізм утримання ПРН. Шлаки, що досліджують, піддавалися впливу води, тому на їхній поверхні сформовані гідроксильні OH та силанольні. SiOH групи, у разі дисоціації яких поверхня заряджається негативно. Визначено  $\xi$ -потенціал = 11,7 мВ для фракції <0,63 мм шлаку «АрселорМіттал». Утримання ПРН можливе у вигляді електростатичної орієнтаційної взаємодії та іонного обміну.

**Висновки.** Виявлено присутність у доменних шлаках природних радіонуклідів: <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th і <sup>40</sup>K та встановлено варіювання їхньої активності за гранулометричними фракціями. За вкладом у величину сумарної активності ПРН можна розташувати в ряд: <sup>40</sup>K > <sup>226</sup>Ra > <sup>232</sup>Th. Усі досліджені відходи можуть використовуватись у будівництві без обмежень ( $C_{эф} \leq 370$  Бк/кг) та. Гамма-випромінювання доменних шлаків не перевищує межі ( $Ra_{eq} \leq 370$  Бк/кг і  $I_{\gamma}, I_{ex}, I_{in} \leq 1$ ). Відповідно до

величини альфа-індексу доменні шлаки безпечні з позиції еманції радону у повітря приміщення.

Показано пряму кореляцію підвищеної радіоактивності фракцій шлаків зі збільшенням концентрацій оксидів: кислотного SiO<sub>2</sub>, амфотерного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та зворотну кореляцію з концентраціями основних оксидів CaO, MgO та модулями основності, гідравлічним і коефіцієнтом якості шлаків. Зроблено припущення про можливий сорбційний механізм утримання ПРН на негативно зарядженій поверхні шлакових частинок.

ЛІТЕРАТУРА

1. Skoko B., Babić D., Marović G., Papić S. Environmental radiological risk assessment of a coal ash and slag disposal site with the use of the ERICA Tool. *J Environ Radioact.* 2019. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2019.106018.
2. Uğur F., Turhan Ş., Sahan H., Sahan M., Gören E., Gezer F., Yegingil Z. Investigation of the activity level and radiological impacts of naturally occurring radionuclides in blast furnace slag. *Radiation Protection Dosimetry.* 2013. DOI: 10.1093/rpd/ncs131.
3. Mahmoud K.R. Radionuclide content of local and imported cements used in Egypt. *J Radiolog Protect.* 2007. DOI: 10.1088/0952-4746/27/1/004.

4. Gijbels K., Landsberger S., Samyn P., Iacobescu R.I., Pontikes Y., Schreurs S., Schroeyers W. Radiological and non-radiological leaching assessment of alkali-activated materials containing ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum. *Sci Total Environ.* 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.089.

5. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97). Киев : МОЗ, 1997. 121 с.

6. Office European Commission report on radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials radiation protection 112 (EC 1999). Directorate-General Environment, Nuclear Safety and Civil Protection, Luxembourg. 1999.

7. Tufail M. Radium equivalent activity in the light of UNSCEAR report. *Environ Monitor Assessm.* 2012. 184(9):5663–5667.

8. Effects of ionizing radiation: report to the General Assembly, with scientific annexes (UNSCEAR (2008)). United Nations, New York. 2010.

9. Recommendations of the International Commission on radiological protection. Publication 60: 1990. *Annals of the ICRP: Pergamon Press.* 1991. 21(1–3).

10. Radiation protection and safety of radiation sources: International main safety norms. MAGATE, Vienna. 2010.

11. Хоботова Э.Б., Грайворонская И.В., Калужная Ю.С., Игнатенко М.И. Радиационная безопасность бетонов. *Безопасность труда в промышленности.* 2019. № 8. С. 50–58. DOI: 10.24000/0409-2961-2019-8-50-56.

12. Хоботова Э.Б., Калмыкова Ю.С., Игнатенко М.И., Ларин В.И. Естественные радионуклиды доменных шлаков. *Черные металлы.* 2017. № 1. С. 23–28.

## RADIONUCLIDE COMPOSITION OF THE FRACTIONS OF DUMP AND GRANULATED BLAST FURNACE SLAGS OF THE ENTERPRISES OF UKRAINE

### Elina Khobotova

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Chemistry and Chemical Technology  
Kharkiv National Automobile and Highway University, st. Yaroslava Mudrogo, 25, Kharkov, 61002, Ukraine,  
elinahobotova@gmail.com

ORCID: 0000-0001-6377-5186

### Vita Datsenko

PhD, Associate Professor, Department of Chemistry and Chemical Technology  
Kharkiv National Automobile and Highway University, st. Yaroslava Mudrogo, 25, Kharkov, 61002, Ukraine,  
dacenkovita14@gmail.com

ORCID: 0000-0001-8331-8863

The problem of obtaining environmentally friendly materials is especially relevant when using dump and granular blast-furnace slags that concentrate natural radionuclides (NRN). The purpose of the work is to determine the radionuclide composition of the fractions of dump and granular blast-furnace slags from Ukrainian enterprises, their compliance with the radiation safety standards of Ukraine and international radiological indicators, and to identify the factors that determine the level of natural radioactivity of the slags. The blast-furnace slag contains natural radionuclides:  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$ . The content of radionuclides varies by waste fractions. The most radiation-clear is the fraction  $> 20$  mm of the “Zaporozhstal” dump slag, the radioactivity of the fractions 1.25–2.5 mm for DMC, 5–10 and 0.63–1.25 for MMC and the “ArcelorMittal” granulated slag is increased. All investigated slags belong to the first class of radiation hazard ( $C_{ef} \leq 370$  Bq/kg) and can be used in construction without restrictions. All investigated slags correspond to international radiological indicators:  $Ra_{eq} \leq 370$  Bq/kg, radiation hazard indices are  $I_{\gamma}$ ,  $I_{ex}$ ,  $I_{in}$  and  $I_{\alpha} \leq 1$ , which indicates that there is no danger of increased gamma radiation and emanation of radon and the daughter products of its decay into the room air. For the average sample and slag fractions  $< 2.5$  mm of “ArcelorMittal”, the activity utilization index which determines the safety of practical waste use is overestimated; the absorbed dose rate in the open air and the annual effective equivalent dose are higher than the world average values, they are, respectively, 58 nGy/h and 0.07 mSv, but at the same time below the value recommended by the IAEA for the population of 1 mSv/year. A direct correlation between the acidity of the slag fractions and the increase in radiological parameters was determined. An attempt has been made to relate the radioactivity of blast-furnace slag with the NRN sorption on the negatively charged surface of slag particles, which is more reliable for amorphous sorption-active granular slag.

**Key words:** radionuclide, blast-furnace slag, radiation hazard index, radiation dose, acidity, sorption.

## REFERENCES

1. Skoko, B., Babić, D., Marović, G., Papić, S. (2019). Environmental radiological risk assessment of a coal ash and slag disposal site with the use of the ERICA Tool. *J Environ Radioact.* DOI: 10.1016/j.jenvrad.2019.106018.

2. Uğur, F., Turhan, Ş., Sahan, H., Sahan, M., Gören, E., Gezer, F., Yegingil, Z. (2013). Investigation of the activity level and radiological impacts of naturally occurring radionuclides in blast furnace slag. *Radiation Protection Dosimetry.* DOI: 10.1093/rpd/ncs131.

3. Mahmoud, K.R. (2007). Radionuclide content of local and imported cements used in Egypt. *J Radiolog Protect.* DOI: 10.1088/0952-4746/27/1/004.
4. Gijbels, K., Landsberger, S., Samyn, P., Iacobescu, R.I., Pontikes, Y., Schreurs, S., Schroeyers, W. (2019). Radiological and non-radiological leaching assessment of alkali-activated materials containing ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum. *Sci Total Environ.* DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.089.
5. Radiation Safety Standards of Ukraine (NRBU-97) (1998) State hygienic standards GGN 6.6.1.-6.5.001.98. *Official publication*, Kiev.
6. Office European Commission report on radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials radiation protection 112 (EC 1999) (1999). Directorate-General Environment, Nuclear Safety and Civil Protection, Luxembourg.
7. Tufail, M. (2012). Radium equivalent activity in the light of UNSCEAR report. *Environ Monitor Assessm.* 184(9):5663–5667.
8. Effects of ionizing radiation: report to the General Assembly, with scientific annexes (UNSCEAR (2008)) (2010). *United Nations*, New York.
9. Recommendations of the International Commission on radiological protection (1991). Publication 60: 1990. *Annals of the ICRP: Pergamon Press.* 21(1–3).
10. Radiation protection and safety of radiation sources: International main safety norms (2010). MAGATE, Vienna.
11. Khobotova, E.B., Hraivoronska, I.V., Kaliuzhna, Iu.S., Ihnatenko, M.I. (2019). Concrete radiation safety. *Occupational Safety in Industry.* DOI: 10.24000/0409-2961-2019-8-50-56.
12. Khobotova, E.B., Kalmykova, Yu.S., Ihnatenko, M.I., Larin, V.I. (2017). Natural radionuclides of blast furnace slag. *Ferrous metals.* 1:23–28.

*Стаття надійшла 20.02.2023*